



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Gebrauchsmusterschrift**
⑩ **DE 201 10 355 U 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 C 235/32
A 61 K 7/13
C 07 D 295/04
C 07 D 227/00

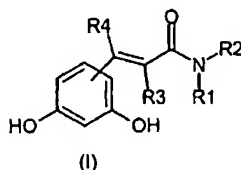
⑳ Aktenzeichen: 201 10 355.9
㉑ Anmeldetag: 22. 6. 2001
㉒ Eintragungstag: 30. 8. 2001
㉓ Bekanntmachung
im Patentblatt: 4. 10. 2001

DE 201 10 355 U 1

⑦ Inhaber:
Wella AG, 64295 Darmstadt, DE

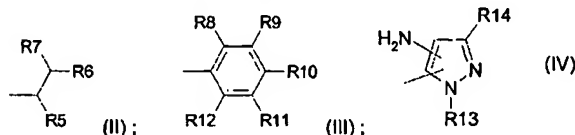
⑤ (Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel

⑤ (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,

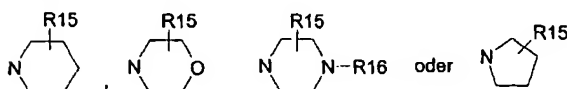


wobei

R1 und R2 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₂-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₃-C₆-Alkenylgruppe, einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Aminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Acetylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Methoxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Ethoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Cyanalkylgruppe, einer C₁-C₄-Carboxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe oder einem Rest der Formel (II), (III) oder (IV) sind,



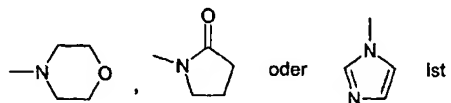
oder R1 und R2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

R3 und R4 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe sind;
R5 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer

Aminocarbonylgruppe ist;
R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem gegebenenfalls mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



R8, R9, R10, R11 und R12 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercapto-Gruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R8 bis R12 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;
R13 gleich einer C₁-C₄-Alkylgruppe einer Benzylgruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist;
R14 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe ist;
R15 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder Hydroxymethylgruppe ist;
R16 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe ist.

DE 201 10 355 U 1

Beschreibung

(Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel

Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Kupplersubstanz (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate enthalten, sowie neue (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diaminopyrazol-1-(2-hydroxyethyl) eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methyl-resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenylen-diamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen

solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

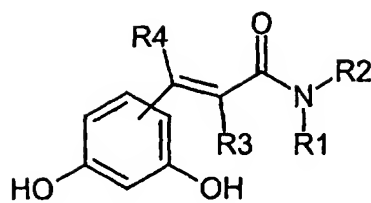
Es wurde bereits versucht, die Eigenschaften von (Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivaten durch die Einführung von Substituenten zu verbessern. Aus der DE-OS 32 33 541 ist zudem die Verwendung von substituierten 1,3-Dihydroxyphenyl-Derivaten in Oxidationshaarfärbemitteln bekannt. Mit den derzeit bekannten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die an ein Färbemittel gestellten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen. Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Kupplersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Kupplersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen und mit den meisten bekannten Entwicklersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten werden, welche außerordentlich lichecht und waschecht sind.

Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher neue (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträglichen, wasserlösliche Salze,

22.08.01

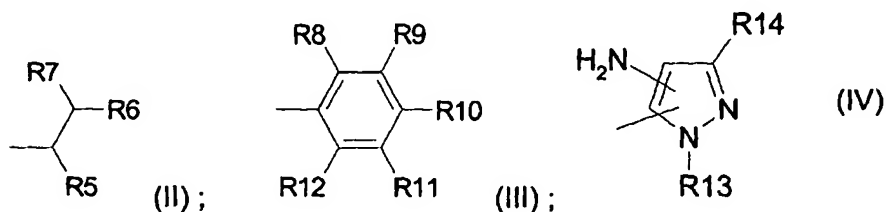
3



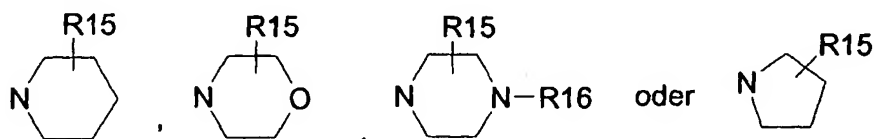
(I)

worin

R1 und **R2** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C_1 - C_2 -Alkoxygruppe, einer C_1 - C_6 -Alkylgruppe, einer C_3 - C_6 -Alkenylgruppe, einer C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, einer C_3 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppe, einer C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppe, einer C_2 - C_4 -Dimethylaminoalkylgruppe, einer C_2 - C_4 -Acetylaminoalkylgruppe einer C_2 - C_4 -Methoxyalkylgruppe, einer C_2 - C_4 -Ethoxyalkylgruppe, einer C_1 - C_4 -Cyanalkylgruppe, einer C_1 - C_4 -Carboxyalkylgruppe, einer C_1 - C_4 -Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe oder einem Rest der Formel (II), (III) oder (IV) sind,



oder **R1** und **R2** gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden;

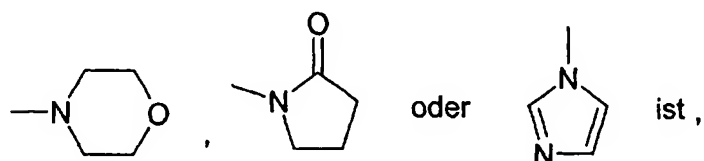
R3 und **R4** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer

DE 201 10 355 U1

C_1 - C_4 -Alkylgruppe sind;

R5 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R6 und **R7** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem gegebenenfalls mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



R8, **R9**, **R10**, **R11** und **R12** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine $-C(O)H$ -Gruppe, eine $-C(O)CH_3$ -Gruppe, eine $-C(O)CF_3$ -Gruppe, eine $-Si(CH_3)_3$ -Gruppe, eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_4 -Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste **R8** bis **R12** eine $-O-CH_2-O$ -Brücke bilden;

R13 gleich einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe einer Benzylgruppe oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe ist;

R14 gleich Wasserstoff oder einer C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist;

R15 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder Hydroxymethylgruppe ist;

R16 gleich Wasserstoff oder einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe ist;

oder deren physiologisch verträglichen, wasserlösliche Salze enthalten.

Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:

3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethyl-propyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methyl-ethyl)-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-acrylamid, N-Cyclopropyl-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxypiperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylaminooethyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, 2-[3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure, [3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-essigsäure, N-Allyl-3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(3H-imidazol-4-yl)-ethyl]-acrylamid, N-(4-Aminophenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(4-sulfamoylphenyl)-ethyl]-acrylamid, N-[5-Chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitro-phenyl]-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-pyridin-2-yl-acrylamid, 2-[3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-glutarsäure, 4-Carbamoyl-2-[3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acryloylamino], N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-

(2,4-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-{4-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl}-3-(2,4-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid, N-(3-Aminophenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-pyridin-4-ylmethyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid, N-(3-Chlor-2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-3-(2,4-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethyl-ethyl)-acrylamid, N-(1-Carbamoyl-2-hydroxy-ethyl)-3-(2,4-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethyl-propyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methyl-ethyl)-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(tetrahydro-furan-2-yl-methyl)-acrylamid, N-Cyclopropyl-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid,

22.08.01

3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylamino-ethyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, 2-[3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure, [3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-essigsäure, N-Allyl-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitropyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(3H-imidazol-4-yl)-ethyl]-acrylamid, N-(4-Aminophenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(4-sulfamoyl-phenyl)-ethyl]-acrylamid, N-[5-Chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitro-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-pyridin-2-yl-acrylamid, 2-[3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-glutarsäure, 4-Carbamoyl-2-[3-(3,5-dihydroxy-phenyl)-acryloylamin, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl]-3-(3,5-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid, N-(3-Aminophenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-pyridin-4-ylmethyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid, N-(3-Chlor-2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-3-

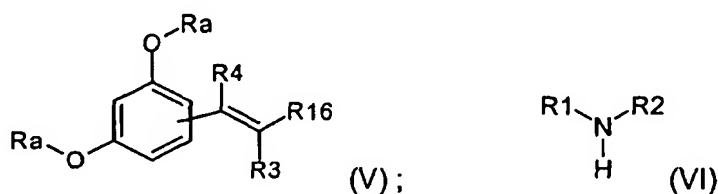
DE 201 10 355 01

(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxy-methyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethyl-ethyl)-acrylamid, N-(1-Carbamoyl-2-hydroxy-ethyl)-3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-4-(2-hydroxy-ethoxy)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethyl-propyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methyl-ethyl)-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(tetrahydro-furan-2-yl-methyl)-acrylamid, N-Cyclopropyl-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylaminoethyl)-3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, 2-[3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure, [3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-essigsäure, N-Allyl-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-yl-amino)-ethyl]-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(3H-imidazol-4-yl)-ethyl]-acrylamid, N-(4-Aminophenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid,

3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(4-sulfamoyl-phenyl)-ethyl]-acrylamid,
 N-[5-Chlor-4-(2-hydroxy-ethylamino)-2-nitro-phenyl]-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon,
 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-pyridin-2-yl-acrylamid, 2-[3-(2,6-Dihydroxy-phenyl)-acryloylamino]-glutarsäure, 4-Carbamoyl-2-[3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acryloylamin, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl]-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid, N-(3-Aminophenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-pyridin-4-yl-methyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid, N-(3-Chlor-2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid, N-(1-Carbamoyl-2-hydroxyethyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid und 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen **R3 und R4** gleich Wasserstoff sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen (Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise durch eine Aminolyse eines substituierten Benzols der Formel (V) mit einem Amin der Formel (VI) erfolgen,



wobei **Ra** für eine geeignete Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in Organic Synthesis, Kapitel 3, „Protection for Phenols“, Seite 143 ff., Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, steht, die Reste **R1** bis **R4** die für die Formel (I) angegebene Bedeutung haben und **R16** eine Carbonsäuregruppe, Carbonsäurechloridgruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureanhydridgruppe darstellt.

Die (*m*-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit ausgezeichneter Farbtintensität und Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit,

Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Sie eignen sich weiterhin für die Verwendung als Kupplersubstanzen in Oxidationsfärbemitteln und weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil von Oxidationsfärbemitteln, auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren, insbesondere menschliche Haare, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche in einem geeigneten kosmetischen Träger mindestens ein (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Phenole als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Basen, wie zum Beispiel Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat oder Tetrabutylammoniumhydroxid, eingesetzt werden.

Die (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivate der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Entwicklersubstanzen kommen vorzugsweise 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol,

2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol,
 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol,
 2,5-Diaminobiphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-
 2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol,
 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-
 diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin,
 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-
 amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-
 amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxy-
 propyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-
 (1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol,
 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-
 hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-aminophenyl)amino]-butan,
 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-
 methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-
 phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol,
 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-
 [(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol,
 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol,
 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin,
 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-
 pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-
 methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-
 1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-
 6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxybenzol in
 Betracht.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere bekannte Kupplersubstanzen, beispielsweise N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol,

3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxy-phenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, (m-Dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor- (m-Dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, enthalten.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der sauren oder basischen Farbstoffe, der Triphenylmethanfarbstoffe, der aromatischen Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe und der Dispersionsfarbstoffe, enthalten. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichts-

prozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin oder Triethanolamin, oder anorganische Basen, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid Verwendung finden können. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis

1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet.

Prinzipiell ist jedoch auch möglich anstelle eines Oxidationsmittels zur Oxidation Luftsauerstoff einzusetzen, wobei gegebenenfalls geeignete Enzymsysteme -beispielsweise ein Sauerstoff-Oxidoreductase/Substrat-System- zugesetzt werden.

Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel mit einem Gehalt an (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivaten der Formel (I) als Kupplersubstanz ermöglicht Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bietet das erfindungsgemäße Färbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften des Färbemittels gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich

weiterhin darin, daß dieses Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglicht.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Synthese von (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamiden (Allgemeine Synthesevorschrift)

A. Synthese von 2,4-Bis-ethoxymethoxy-benzaldehyd

Zu einer Mischung von 13,0 g (0,09 mol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd und 17,7 g (0,19 mol) Chlormethylethylether in 100 ml Dimethylformamid werden bei 0 °C portionweise 7,5 g (0,17 mol) einer Natriumhydrid-Dipersion gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Wasser gegossen, mit Essigsäure extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, sodann über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Die Flash-Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester ergibt 10,1 g (42,2 % der Theorie) 2,4-Bis-ethoxymethoxy-benzaldehyd.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10,33 (s, 1H); 7,8 (d, 1H), 6,87 (d, 1H); 6,74 (dd, 1H); 5,32 (s, 2H); 5,27 (s, 2H); 3,81-3,69 (m, 4H); 1,26-1,22 (m, 6H)

B. Synthese von 3-(2,4-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure-methylester

3,5 g (0,013 mol) 2,4-Bis-ethoxymethoxy-benzaldehyd aus Stufe A werden in 25 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 5,75 g (0,017 mol) Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran versetzt. Die Reaktionsschichtung wird 40 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend auf Wasser gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeengt.

Die Flash-Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Hexan/EtOAc ergibt 3,8 g (89 % der Theorie) 3-(2,4-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylester.

C. Synthese von 3-(2,4-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure

Zu einer Lösung von 3,6 g (0,012 mol) 3-(2,4-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure-methylester aus Stufe B in 8 ml Ethanol und 20 ml Wasser werden bei 0 °C 3 g (0,07 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugegeben. Das Gemisch wird 24 Stunden bei 60 °C und dann 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei jeweils nach 6 und 24 Stunden erneut 2,53 g (0,06 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend auf einer Phosphat-Puffer Lösung (pH 7,0) gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen, sodann über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird bis zur einsetzenden Niederschlagsbildung partiell eingeengt und mit Hexan versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen.

Es werden 2,4 g (73% der Theorie) 3-(2,4-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,04 (d, 1H); 7,47 (d, 1H), 6,89 (d, 1H); 6,73 (dd, 1H); 5,29 (s, 2H); 5,24 (s, 2H); 3,79-3,69 (m, 4H); 1,26-1,22 (m, 6H)

D. Synthese von 3-(2,4-Dihydroxy-phenyl)-acrylamiden

Eine Mischung von 0,07g (0,185 mmol) 3-(2,4-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure aus Stufe C, 0,037g N-Hydroxybenzotriazol-Hydrat (0,24 mmol) und 0,043 g (0,22 mmol) N-(3-Dimethylamino-propyl)-N'-ethyl-carbodiimid-Hydrochlorid wird in Dichlormethan vorgelegt, mit 0,22 mmol des entsprechenden Amins sowie 0,047g N-Ethyl-diisopropyl-amin versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit einem geeigneten Eluiermittel (z.B. Petrolether/Essigsäureethylester oder Dichlormethan/Methanol) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 2 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Phenols 5 Äquivalente Pyridinium-toluol-4-sulfonat gegeben und 15 Stunden bei 60 °C geführt. Das Reaktionsgemisch wird eingengenzt und der Rückstand an Kieselgel mit einem geeigneten Eluiermittel (z.B. Petrolether/Essigsäureethylester oder Dichlormethan/Methanol) gereinigt.

1a. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(4-dimethylamino-phenyl)-acrylamid**Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 4-N,N-Dimethylamino-anilin

Massenspektrum: MH⁺ 299 (100)

1b. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid

Verwendetes Amin: Methylamin

Massenspektrum: MH⁺ 194 (100)

1c. N-Allyl-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: Allylamin

Massenspektrum: MH⁺ 220 (100)

1d. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Massenspektrum: MH⁺ 234 (100)

1e. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxy-phenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-anilin

Massenspektrum: MH⁺ 272 (100)

1f. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon

Verwendetes Amin: Morpholin

Massenspektrum: MH⁺ 250 (100)

1g. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid

Verwendetes Amin: N,O-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid

Massenspektrum: MH⁺ 224 (100)

1h. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-phenyl-acrylamid

Verwendetes Amin: Anilin

Massenspektrum: MH⁺ 256 (100)

1i. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon

Verwendetes Amin: 2-Hydroxymethyl-pyrrolidin

Massenspektrum: MH⁺ 264 (100)

1j. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-4-methyl-anilin

Massenspektrum: MH^+ 286 (100)**1k. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3,4-dimethoxy-phenyl)-acrylamid**

Verwendetes Amin: 3,4-Dimethoxy-anilin

Massenspektrum: MH^+ 316(100)**1l. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid**

Verwendetes Amin: 2-Hydroxy-5-nitro-anilin

Massenspektrum: MH^+ 317 (100)**1m. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid**

Verwendetes Amin: Hydroxyethylamin

Massenspektrum: MH^+ 238 (100)**1n. 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon**

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum: MH^+ 264 (100)**1o. N-(1-Carbamoyl-2-hydroxyethyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid**

Verwendetes Amin: 2-Amino-3-hydroxy-propionamid

Massenspektrum: MH^+ 267 (100)**1p. N-Benzo[1,3]dioxol-5-yl-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid**

Verwendetes Amin: Benzo[1,3]dioxol-5-ylamin

Massenspektrum: MH^+ 300 (100)

Beispiel 2: Synthese von (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamiden
(Allgemeine Synthesevorschrift)

A. Synthese von 3,5-Bis-ethoxymethoxy-benzaldehyd

Zu einer Mischung von 2,0 g (0,014 mol) 3,5-Dihydroxybenzaldehyd und 2,85 g (0,03 mol) Chlormethylethylether in 15 ml Dimethylformamid werden bei 0 °C portionweise 1,2 g (0,0,03 mol) einer Natriumhydrid-Dipersion gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Wasser gegossen, mit Essigsäure extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, sodann über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Die Flash-Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester ergibt 2,3 g (62,5 % der Theorie) 3,5-Bis-ethoxymethoxy-benzaldehyd.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9,91 (s, 1H); 7,21 (d, 2H), 6,99 (d, 1H); 5,25 (s, 4H); 3,74 (q, 4H); 1,23 (t, 6H)

B. Synthese von 3-(3,5-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylester

1,0 g (0,004 mol) 2,4-Bis-ethoxymethoxy-benzaldehyd aus Stufe A werden in 25 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 1 g (0,003 mol) Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran versetzt. Die Reaktionsmischung wird 40 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Wasser gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeeengt.

Die Flash-Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Hexan/EtOAc ergibt 1 g (82 % der Theorie) 3-(3,5-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylester.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,6 (d, 1H), 6,87 (d, 2H); 6,78 (d, 1H); 6,40 (d, 1H); 5,21 (s, 4H); 3,8 (s, 3H); 3,72 (q, 4H); 1,23 (t, 6H)

C. Synthese von 3-(3,5-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure

Zu einer Lösung von 3,6 g (0,012 mol) 3-(3,5-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäuremethylester aus Stufe B in 8 ml Ethanol und 20 ml Wasser werden bei 0 °C 3 g (0,07 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugegeben. Das Gemisch wird zunächst 24 Stunden lang bei 60 °C und dann 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei jeweils nach 6 und 24 Stunden erneut 2,53g (0,06 mol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf einer Phosphat-Puffer Lösung (pH 7.0) gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen, sodann über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird bis zur einsetzenden Niederschlagsbildung partiell eingengt und mit Hexan versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen.

Es werden 3,0 g (92% der Theorie) 3-(3,5-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,71 (d, 1H), 6,9 (d, 2H); 6,81 (d, 1H); 6,42 (d, 1H); 5,22 (s, 4H); 3,72 (q, 4H); 1,23 (t, 6H)

D. Synthese von 3-(3,5-Dihydroxy-phenyl)-acrylamiden

Eine Mischung von 0,07 g (0,185 mmol) 3-(3,5-Bis-ethoxymethoxy-phenyl)-acrylsäure aus Stufe C, 0,037 g (0,24 mmol) N-Hydroxy-benzotriazol-Hydrat, sowie 0,043 g (0,22 mmol) N-(3-Dimethylamino-propyl)-N'-ethyl-carbodiimid-Hydrochlorid wird in Dichlormethan vorgelegt, mit 0,22 mmol des entsprechenden Amins sowie 0,047 g N-Ethyl-

diisopropylamin versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit einem geeigneten Eluiermittel (z.B. Petrolether/Essigsäureethylester oder Dichlormethan/Methanol) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 2 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Phenols 5 Äquivalent Pyridinium-toluol-4-sulfonat gegeben und 15 Stunden bei 60 °C geführt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und der Rückstand an Kieselgel mit einem geeigneten Eluiermittel (z.B. Petrolether/Essigsäureethylester oder Dichlormethan/Methanol) gereinigt.

2a. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid

Verwendetes Amin: Methylamin

Massenspektrum: MH⁺ 194 (100)

2b. N-Allyl-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: Allylamin

Massenspektrum: MH⁺ 220 (100)

2c. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid

Verwendetes Amin: N,O-Dimethylhydroxylamin Hydrochlorid

Massenspektrum: MH⁺ 224 (100)

2d. N-Cyanmethyl-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid

Verwendetes Amin: Methylaminoacetonitril Hydrochlorid

Massenspektrum: MH⁺ 233 (100)

2e. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Massenspektrum: MH^+ 234 (100)

2f. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-propanon

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-pyrrolidin

Massenspektrum: MH^+ 250 (100)

2g. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethyl-ethyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 3-Amino-1,2-propandiol

Massenspektrum: MH^+ 254 (100)

2h. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-phenyl-acrylamid

Verwendetes Amin: Anilin

Massenspektrum: MH^+ 256 (100)

2i. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propanon

Verwendetes Amin: Prolinol

Massenspektrum: MH^+ 264 (100)

2j. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 5-Amino-2-methyl-phenol

Massenspektrum: MH^+ 286 (100)

2k. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3,4-dimethoxy-phenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 3,4-Dimethoxy-anilin

Massenspektrum: MH^+ 316 (100)

2l. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid

Verwendetes Amin: Hydroxyethylamin

Massenspektrum: MH^+ 238 (100)

2m. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propanon

Verwendetes Amin: Morpholin

Massenspektrum: MH^+ 250 (100)

2n. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propanon

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum: MH^+ 264 (100)

2o. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon

Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-piperidin

Massenspektrum: MH^+ 264 (100)

2p. N-(2-Acetylamino-ethyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: N-Acetyl-ethylendiamin

Massenspektrum: MH^+ 265 (100)

2q. N-(1-Carbamoyl-2-hydroxyethyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 2-Amino-3-hydroxy-propionamid

Massenspektrum: MH^+ 267 (100)

2r. 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 4-Amino-phenol

Massenspektrum: MH^+ 272 (100)

2s. N-{4-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl}-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: 4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-anilin

Massenspektrum: MH^+ 359 (100)

2t. {4-[3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-phenyl}-carbaminsäure-tert-butylester

Verwendetes Amin: (4-Amino-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

Massenspektrum: MH^+ 371 (20)

2u. N-Benzo[1,3]dioxol-5-yl-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid

Verwendetes Amin: Benzo[1,3]dioxol-5-ylamin

Massenspektrum: MH^+ 300 (100)

Beispiele 3 bis 39: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Kupplersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
1,25 mmol	Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Beispiel Nr.	Kuppler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,4-Di- amino- benzol	II. 2,5- Diamino- toluol- sulfat	III. 2,5-Diamino- phenyl- ethanol- sulfat	IV. 4,5-Diamino-1- (2'-hydroxy- ethyl)-pyrazol- sulfat
3.	gemäß Beispiel 1a	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
4.	gemäß Beispiel 1b	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
5.	gemäß Beispiel 1c	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
6.	gemäß Beispiel 1d	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
7.	gemäß Beispiel 1e	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
8.	gemäß Beispiel 1f	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
9.	gemäß Beispiel 1g	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
10.	gemäß Beispiel 1h	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellpurpur
11.	gemäß Beispiel 1i	mittel- blond	blond	blond	hellpurpur
12.	gemäß Beispiel 1j	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange

22.05.01

13.	gemäß Beispiel 1k	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
14.	gemäß Beispiel 1l	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
15.	gemäß Beispiel 1m	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
16.	gemäß Beispiel 1n	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
17.	gemäß Beispiel 1o	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
18.	gemäß Beispiel 1p	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
19.	gemäß Beispiel 2a	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
20.	gemäß Beispiel 2b	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
21.	gemäß Beispiel 2c	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
22.	gemäß Beispiel 2d	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
23.	gemäß Beispiel 2e	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
24.	gemäß Beispiel 2f	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
25.	gemäß Beispiel 2g	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange

DE 201 10 355 U1

26.	gemäß Beispiel 2h	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
27.	gemäß Beispiel 2i	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
28.	gemäß Beispiel 2j	violett	grau	grau	rot
29.	gemäß Beispiel 2k	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
30.	gemäß Beispiel 2l	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
31.	gemäß Beispiel 2m	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
32.	gemäß Beispiel 2n	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
33.	gemäß Beispiel 2o	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
34.	gemäß Beispiel 2p	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
35.	gemäß Beispiel 2q	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
36.	gemäß Beispiel 2r	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
37.	gemäß Beispiel 2s	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
38.	gemäß Beispiel 2t	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange

39.	gemäß Beispiel 2u	mittel- blond	hellblond	hellblond	hellorange
-----	----------------------	------------------	-----------	-----------	------------

Beispiele 40 bis 49: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid (Kupplersubstanz K1)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D2 oder D3 gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Beispiele 50 bis 55: Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid (Kupplersubstanz K1)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D2 oder D3 gemäß Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28prozentige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22prozentige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
E8	1,4-Diaminobenzol
E9	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E10	3-Methyl-4-amino-phenol
E11	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E12	4-Amino-phenol
E13	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E14	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E15	2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol
K36	2-Amino-5-methyl-phenol

Tabelle 5: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	40	41	42	43	44	45
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K1	0,10	0,10	0,13	0,15	0,20	0,10
E8	0,30					
E9					0,25	0,3
E15		0,25	0,30	0,25		
K12			0,16			
K13	0,05				0,15	0,15
K18		0,10				
K19				0,15		
K31				0,05		
K32		0,05				
K33			0,10			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	46	47	48	49
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
K1	0,20	0,20	0,20	0,20
E8	0,15		0,20	
E15		0,20		0,18
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

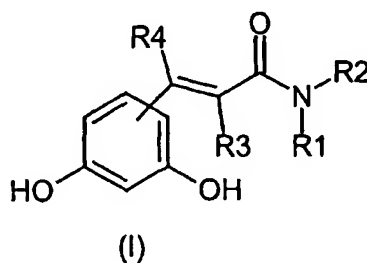
Tabelle 6: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	50	51	52	53	54	55
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K1	1,10	1,10	0,60	0,20	0,40	0,40
E8	1,50					
E13		1,60				0,70
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,60					
K13	0,70	1,50	1,25	0,18	0,18	0,18
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K31			0,60	0,20		
D3				0,10		
D2					0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprocente dar.

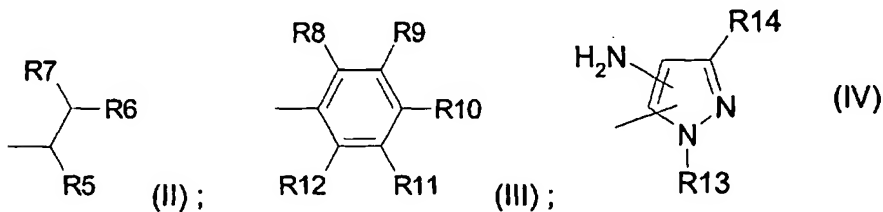
Schutzansprüche

1. (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,

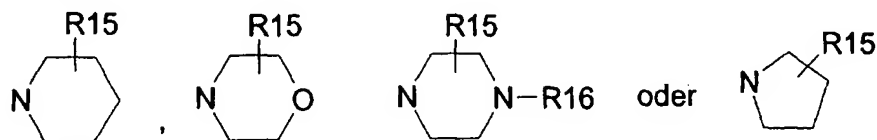


wobei

R1 und **R2** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C₁-C₂-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₃-C₆-Alkenylgruppe, einer C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Aminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Acetylaminoalkylgruppe, einer C₂-C₄-Methoxyalkylgruppe, einer C₂-C₄-Ethoxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Cyanalkylgruppe, einer C₁-C₄-Carboxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe oder einem Rest der Formel (II), (III) oder (IV) sind,



oder **R1** und **R2** gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel

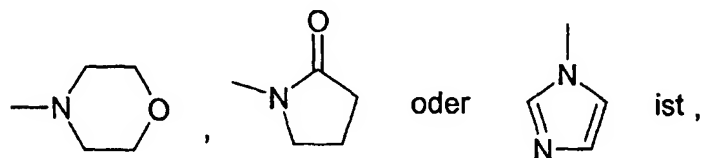


bilden;

R3 und **R4** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe sind;

R5 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;

R6 und **R7** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem gegebenenfalls mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



R8, **R9**, **R10**, **R11** und **R12** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine $-C(O)H$ -Gruppe, eine $-C(O)CH_3$ -Gruppe, eine $-C(O)CF_3$ -Gruppe, eine

-Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste **R8** bis **R12** eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

R13 gleich einer C₁-C₄-Alkylgruppe einer Benzylgruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist;

R14 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₆-Alkylgruppe ist;

R15 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder Hydroxymethylgruppe ist;

R16 gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe ist.

2. (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (I) bei denen **R3** und **R4** gleich Wasserstoff sind.

3. (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethyl-propyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methyl-ethyl)-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-acrylamid, N-Cyclopropyl-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylaminooethyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid,

3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid,
 2-[3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure,
 [3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-essigsäure, N-Allyl-3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(3H-imidazol-4-yl)-ethyl]-acrylamid, N-(4-Aminophenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(4-sulfamoylphenyl)-ethyl]-acrylamid, N-[5-Chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitro-phenyl]-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-pyridin-2-yl-acrylamid, 2-[3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-glutarsäure, 4-Carbamoyl-2-[3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acryloylamin, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl]-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methylphenyl)-acrylamid, N-(3-Aminophenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-pyridin-4-ylmethyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-acrylamid, N-(3-Chlor-2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon,

3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethyl-ethyl)-acrylamid,
 N-(1-Carbamoyl-2-hydroxy-ethyl)-3-(2,4-dihydroxy-phenyl)-acrylamid,
 N-[5-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxy-phenyl)-
 acrylamid, N-[5-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,4-dihydroxy-
 phenyl)-acrylamid, 3-(2,4-Dihydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid,
 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-
 propyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon,
 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethyl-propyl)-acrylamid,
 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxy-
 phenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-
 hydroxy-1-methyl-ethyl)-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(3,5-dihydroxy-
 phenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(tetrahydro-furan-2-yl-
 methyl)-acrylamid, N-Cyclopropyl-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid,
 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-
 N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxy-
 piperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetyl-amino-ethyl)-3-(3,5-dihydroxy-
 phenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-
 acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-
 acrylamid, 2-[3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-
 buttersäure, [3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-essigsäure, N-Allyl-
 3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-
 pyridin-2-ylamino)-ethyl]-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3-
 imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(3H-
 imidazol-4-yl)-ethyl]-acrylamid, N-(4-Aminophenyl)-3-(3,5-dihydroxy-
 phenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(4-sulfamoyl-phenyl)-
 ethyl]-acrylamid, N-[5-Chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitro-phenyl]-3-
 (3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-
 propenon, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-pyridin-2-yl-acrylamid,

2-[3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-glutarsäure, 4-Carbamoyl-2-[3-(3,5-dihydroxy-phenyl)-acryloylamin, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-{4-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl}-3-(3,5-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methyl-phenyl)-acrylamid, N-(3-Aminophenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-pyridin-4-ylmethyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid, N-(3-Chlor-2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxypyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethyl-ethyl)-acrylamid, N-(1-Carbamoyl-2-hydroxy-ethyl)-3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-4-(2-hydroxy-ethoxy)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(3,5-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-methyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxy-phenyl)-N-propyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(1-hydroxymethyl-propyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-furan-2-ylmethyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-methoxy-N-methyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methyl-ethyl)-acrylamid, N-(2-Aminoethyl)-3-(2,6-dihydroxy-

phenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(tetrahydro-furan-2-yl-methyl)-acrylamid, N-Cyclopropyl-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-isopropyl-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-methoxyethyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxypiperidin-1-yl)-propenon, N-(2-Acetylaminooethyl)-3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-morpholin-4-yl-ethyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-propyl]-acrylamid, 2-[3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-3-methyl-buttersäure, [3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-essigsäure, N-Allyl-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(5-nitro-pyridin-2-yl-amino)-ethyl]-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(3-imidazol-1-yl-propyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(3H-imidazol-4-yl)-ethyl]-acrylamid, N-(4-Aminophenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-[2-(4-sulfamoyl-phenyl)-ethyl]-acrylamid, N-[5-Chlor-4-(2-hydroxy-ethylamino)-2-nitro-phenyl]-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-pyrrolidin-1-yl-propenon, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-pyridin-2-yl-acrylamid, 2-[3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acryloylamino]-glutarsäure, 4-Carbamoyl-2-[3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acryloylamin, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[4-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-phenyl]-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-4-methylphenyl)-acrylamid, N-(3-Aminophenyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(3-hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-pyridin-

4-yl-methyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-acrylamid, N-(3-Chlor-2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-pyrrolidin-1-yl)-propenon, 1-[3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-acryloyl]-pyrrolidin-2-carbonsäureamid, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-1-(3-hydroxy-piperidin-1-yl)-propenon, 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-acrylamid, N-(1-Carbamoyl-2-hydroxyethyl)-3-(2,6-dihydroxyphenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid, N-[5-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-3-(2,6-dihydroxy-phenyl)-acrylamid und 3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-N-ethyl-acrylamid sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

4. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem geeigneten kosmetischen Träger mindestens ein (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.

6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diamino-

benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxy-propyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diamino-phenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methyl-amino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxybenzol.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere

bekannte Kupplersubstanzen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxy-phenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol,

3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, (m-Dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor- (m-Dihydroxy-phenyl)-acrylamid, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7 , dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8 , dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

22.06.01

51

11. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
12. Gebrauchsfertiges Mittel zum oxidativen Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein (m-Dihydroxyphenyl)-acrylamid-Derivat der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 sowie ein Oxidationsmittel enthält.

DE 201 10 355 U1